

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 15 JUN 2004

WIPO PCT

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000053716	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/07150	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 04.07.2003	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 10.07.2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C07C253/10, C07C253/10		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.


2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

- ☐ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Bescheids
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 06.11.2003	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 14.06.2004
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Seelmann, M Tel. +49 89 2399-8335



I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

Beschreibung, Seiten

1-16

in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-12

in der ursprünglich eingereichten Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beigezulegen.)

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung
Neuheit (N)

Ja: Ansprüche 1-12

Nein: Ansprüche

Erfinderische Tätigkeit (IS)

Ja: Ansprüche 1-12

Nein: Ansprüche

Gewerbliche Anwendbarkeit (IA)

Ja: Ansprüche: 1-12

Nein: Ansprüche:

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

- D1 US 6 048 996
- D2 US 2002/0022736
- D3 WO 96/33 969
- D4 US 3 773 809
- D5 EP 0 417 325
- D6 US 4 082 811

Die vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zur Rückgewinnung einer Lewis-Säure aus einer Reaktionsmischung (I), die erhalten wurde bei der Hydrocyanierung einer olefinisch ungesättigten Verbindung zu einem Nitril in Gegenwart eines Katalysatorsystems, enthaltend eine Lewis-Säure und eine Komplexverbindung aus einer als Ligand geeigneten phosphoshaltigen Verbindung und einem für diese Verbindung geeigneten Zentralatom. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man die folgenden Stufen a) bis e) durchführen muß: a) Abtrennung der Komplexverbindung aus (I); b) Versetzung der erhaltenen Mischung (II) mit Wasser, Erhalt von der wässrigen Phase (III) (höherer Gehalt an Lewis- Säure) und organischen Phase (IV); c) Versetzung der Phase (III) mit einem flüssigen Verdünnungsmittel (V); d) Unterziehung einer Destillation zur Trennung der erhaltenen Mischung in eine wässrige Phase (VI) und eine organische Phase (VII) (höherer Gehalt an Lewis-Säure); e) Zuführung von der Phase (VII) zur Hydrocyanierungsreaktion.

1. Neuheit - Art.33(2) PCT

Verfahren zur Hydrocyanierung einer olefinisch ungesättigten Verbindung zu einem Nitril ist in Gegenwart eines Katalysatorsystems, enthaltend eine Lewis-Säure und eine Komplexverbindung aus einer als Ligand geeigneten phosphoshaltigen Verbindung und einem für diese Verbindung geeigneten Zentralatom, schon vom Stand der Technik bekannt (D1-D5). In diesen Dokumenten wird auch die Rückführung der Lewis-Säure erwähnt, aber unterscheidet sich trotzdem von dem vorliegenden Verfahren dadurch, daß

- in D1 bestimmte Lewis-Säuren ausgesucht wurden (Spalte 2, Zeilen 8-17; Spalte 5, Zeile 55 - Spalte 7, Zeile 55), die unlöslich in der Reaktionsmischung sind, sodaß

man sie leicht davon zum Beispiel mit Filtration rückgewinnen kann (Spalte 8, Zeilen 23-25). Stufen a)-d) sind deswegen nicht durchgeführt.

- in **D2** oder **D3**, die Reaktionsmischung (I) schon Wasser enthält. Am Ende der Hydrocyanierungsreaktion wird die Reaktionsmischung zuerst abgekühlt, dekantiert und extrahiert. Die erhaltene wässrige katalytische Phase wird in **D2** nur mit HCN behandelt, sodaß die Feststoff-Bestandteile löslich werden, bevor sie in der Reaktionsmischung eingesetzt wird (**D2**; Paragraphen 16-17, 62, 68-76, 78-80). Die Rückführung ist auch in **D3** erwähnt (**D3**, Seite 8, Zeilen 25-31). Die Stufen a), b), c) und e) sind in **D2** oder **D3** beschrieben.

- in **D4** die Abtrennung der Stufe a) durch Extraktion mit Cycloalkane erfolgt. Aus dem Extrakt kann die Komplexverbindung durch Entfernen des Extraktionsmittels erhalten und in die Hydrocyanierung zurückgeführt werden. Stufen b)-d) sind nicht durchgeführt worden.

- in **D5**, nur die Stufen b), d) und e) beschrieben werden (Seite 4, Zeilen 36-41).

- in **D6**, Versetzung mit einer NH_4OH -Lösung statt Wasser in Stufe b).

Da kein von den oben genannten Dokumenten die Stufen a) bis e) beschreibt, ist das Verfahren gemäß der Ansprüche 1-12 neu.

2. Erfinderische Tätigkeit - Art.33(3) PCT

Das nächstliegende Verfahren ist aus **D6** bekannt und unterscheidet sich von der vorliegenden Anmeldung durch die Verwendung einer Ammonia-Lösung statt Wasser in Stufe b). Das technische Problem liegt darin, ein technisch einfaches und wirtschaftliches Verfahren zur Rückgewinnung der Lewis-Säure aus der Reaktionsmischung (I) bereitzustellen. Die vorgeschlagene Lösung ist das Verfahren gemäß der Stufen a) bis e).

Es wurde durch die Beispiele bewiesen, daß das beanspruchte Verfahren das Problem der Rückgewinnung der Lewis-Säure löst und ermöglicht, diese erneut zum Einsatz zu bringen. Abtrennung von Triphenylbor benötigt in **D6** die Verwendung einer NH_4OH -Lösung. Dadurch ist eine zusätzliche Trennstufe nötig, um Triphenylbor vom NH_3 -Addukt freizusetzen. Die Anwesenheit von Ammoniak kann auch zu Schwierigkeiten mit Komplexbildung mit dem Nickel führen. Es gibt im Stand der Technik keinen Hinweis über

die Versetzungen mit erstens Wasser und dann einem Verdünnungsmittel, um die vorhergenannten Nachteile des Verfahrens aus D6 zu überwinden. Daher beruht das Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 12 auf einer erfinderischen Tätigkeit.

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/EP2003/007150



PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP2003/007150	International filing date (<i>day/month/year</i>) 04 July 2003 (04.07.2003)	Priority date (<i>day/month/year</i>) 10 July 2002 (10.07.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C07C 253/10		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 6 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 06 November 2003 (06.11.2003)	Date of completion of this report 14 June 2004 (14.06.2004)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP2003/007150

I. Basis of the report

1. With regard to the elements of the international application:*

☐ the international application as originally filed☒ the description:

pages 1-16, as originally filed

pages, filed with the demand

pages, filed with the letter of

☒ the claims:

pages 1-12, as originally filed

pages, as amended (together with any statement under Article 19

pages, filed with the demand

pages, filed with the letter of

☐ the drawings:

pages, as originally filed

pages, filed with the demand

pages, filed with the letter of

☐ the sequence listing part of the description:

pages, as originally filed

pages, filed with the demand

pages, filed with the letter of

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language which is:

☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

☐ contained in the international application in written form.☐ filed together with the international application in computer readable form.☐ furnished subsequently to this Authority in written form.☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:☐ the description, pages☐ the claims, Nos.☐ the drawings, sheets/fig5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 03/07150

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-12	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

D1: US 6 048 996
D2: US 2002/022736
D3: WO 96/33969
D4: US 3 773 809
D5: EP 0 417 325
D6: US 4 082 811

The application relates to a method for recovering a Lewis acid from a reaction mixture (I) obtained during the hydrocyanation of an olefinically unsaturated compound to a nitrile in the presence of a catalyst system containing a Lewis acid and a complex of a phosphorus-containing compound that is suitable as a ligand and a central atom suitable for said compound. The method is characterised by the fact that steps (a) to (e) must be carried out, as follows:

- (a) separating the complex from the reaction mixture (I);
- (b) adding water to the resulting mixture (II) to obtain an aqueous phase (III) (higher concentration of Lewis acid) and an organic phase (IV);
- (c) adding a liquid diluent (V) to phase (III);
- (d) carrying out distillation to separate the resulting mixture into an aqueous phase (VI) and an organic phase (VII) (higher concentration of Lewis acid);

- (e) introducing phase (VII) into the hydrocyanation reaction.

1. Novelty (PCT Article 33(2))

Methods for the hydrocyanation of an olefinically unsaturated compound to a nitrile in the presence of a catalyst system containing a Lewis acid and a complex of a phosphorus-containing compound that is suitable as a ligand and a central atom suitable for said compound are already known from the prior art (documents D1 to D5). The prior art documents also mention the recovery of the Lewis acid, but the methods differ in the following ways from that claimed in the present application:

- In D1, particular Lewis acids which are insoluble in the reaction mixture are chosen (column 2, lines 8 to 17; column 5, line 55 to column 7, line 55) so that they can be easily recovered, for example by filtration (column 8, lines 23 to 25). Steps (a) to (d) are therefore not carried out.
- In D2 and D3, reaction mixture (I) already contains water. After the hydrocyanation reaction the reaction mixture is first cooled, decanted and extracted. In D2 the aqueous catalytic phase thus obtained is merely treated with HCN so that the solid components become soluble before they are used in the reaction mixture (see D2, paragraphs 16 to 17, 62, 68 to 76 and 78 to 80). Recovery is also mentioned in D3 (see D3, page 8, lines 25 to 31). Steps (a), (b), (c) and (e) are described in D2 and D3.
- In D4, the separation process of stage (a) is accomplished by extraction with a cycloalkane. The complex can be obtained from the extract by removing the extraction agent, and can be fed back into the hydrocyanation reaction.

Steps (b) to (d) are not carried out.

- D5 describes only steps (b), (d) and (e) (page 4, lines 36 to 41).
- In D6, an NH_4OH solution is added instead of water in step (b).

Since none of the above documents describe all the steps (a) to (e), the method according to claims 1 to 12 is novel.

2. Inventive step (PCT Article 33(3))

The most closely related method is known from D6, and differs from that of the present application in that an ammonia solution is used instead of water in step (b). The technical problem addressed is that of providing a technically simple and economical method for recovering the Lewis acid from reaction mixture (I). The proposed solution is the method involving steps (a) to (e).

Examples are provided to show that the claimed method solves the problem of Lewis acid recovery and also allows the Lewis acid to be re-used. In D6 an NH_4OH solution is needed to separate triphenylborane. The method thus requires an additional separation step in order to release the triphenylborane from the NH_3 adduct. The presence of ammonia can also create difficulties for complex formation with the nickel. There is nothing in the prior art about adding first water and then a diluent in order to overcome the aforementioned disadvantages of the method described in D6. The method according to claims 1 to 12 therefore involves an inventive step.